Beitrag
zur Kenntnis der Disazoverbindungen des Paraphenylendiamins.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Fritz Busse

aus Salzwedel, Altmark.

AGAD.
LUND.BAT.
BIBL.

Würzburg
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei
1905.

Von der Fakultät angenommen am 7. August 1905.

Meinem lieben Vater

in herzlichster Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *C. Bülow* ausgeführt. Für die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit und das mir jederzeit gezeigte Wohlwollen erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Bülow

meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Eine überaus grosse Anzahl wichtiger Disazofarbstoffe, die sich heute im Handel befinden, gehört der Gruppe der „Tetrazofarben" an, die durch Kuppelung des Diazoniumsalzes primärer aromatischer p-Diamine mit gleichen oder verschiedenen Molekülen eines Amins, Phenols etc. entstehen. Insbesondere gehört hierher eine Reihe von sogenannten substantiven Farben, das heisst von Körpern, die Baumwolle ohne Beize direkt zu färben vermögen, so z. B. das Kongo, das durch Zusammenlegen von tetrazotiertem salzsaurem Benzidin mit Naphtionsäure entsteht und dessen Natriumsalz die Formel hat

$$C_{12}H_8 \begin{cases} N=N.\ C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \\ N=N.\ C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na. \end{cases}$$

Doch nicht nur auf das Benzidin, seine Homologen und Derivate ist diese Eigenschaft, substantive Farbstoffe zu geben, beschränkt, sondern auch einige andere, dem Benzidin konstitutionell verwandte Diamine vermögen dies: so schon das einfache p. Phenylendiamin $H_2N.\ C_6H_4.\ NH_2$.

Das Verdienst, gezeigt zu haben, auf welche Weise man hier zu einer Tetrazokombination kommen kann, gebührt *Nietzki.*[1]) Während nämlich die oben genannten Diamine nach bekannter Methode durch salpetrige Säure leicht und glatt in die betr. Tetrazoverbindungen übergeführt werden, muss die Umwandlung des p. Phenylendiamin in sehr stark saurer Lösung erfolgen, da sonst nur eine Diazoverbindung $H_2N.\ C_6H_4N{\equiv}N$ oder ihre Zersetzungs-
$\backslash$
Cl
produkte entstehen würden. Dieser in stark saurer Lösung erhaltene Tetrazokörper ist jedoch sehr unbeständig, sodass eine Farbstoffbereitung auf diesem Wege äusserst schwierig ist.[2]) *Nietzki* ging deshalb nicht vom p. Phenylendiamin, sondern vom Acet-p. phenylendiamin $CH_3.\ CO.\ NH.\ C_6H_4.\ NH_2$ aus, das er durch Reduktion vom Paranitracetanilid mit Eisen und wenig Essigsäure erhielt. Von diesem Acet-p-phenylendiamin oder, wie er es nannte p-Amidoacetanilid stellte er das Diazoniumsalz her und trug es in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfosäure ein. Er erhielt so den scharlachroten Farbstoff:

$$[CH_3.\ CO.\ NH.\ C_6H_4.N{=}N.]\ C_{10}H_4.\ OH.\ (SO_3H)_2.$$

Durch Kochen mit Schwefelsäure spaltete er die Acetylgruppe ab und gewann einen bordeauxroten Körper mit freier Amidogruppe. Diesen führte er abermals in seine Diazoniumverbindung über und

[1]) Ber. XVII, 343, 1350.
[2]) Ber. XVII, 1352.

kombinierte ihn darauf wieder mit β-Naphtoldisulfosäure. Auf diese Weise erhielt er den symmetrischen Tetrazokörper

$(HO_3S)_2OH.\ C_{10}H_4.\ [N=N.\ C_6H_4.\ N=N].\ OH.\ (SO_3H)_2$

in grünschillernden Nadeln, die Wolle und Seide indigblau färben. Mit Phenol anstatt mit β-Naphtoldisulfosäure gekuppelt, erhielt er fuchsinrote, mit Resorcin rotviolette, mit β-Napthol violette Farben, die sich jedoch durch Unbeständigkeit ihrer Nüance gegen Säure und Alkali auszeichneten.

So hatte also *Nietzki* das p-Phenylendiamin in die Reihe der Tetrazokombinationen eingeführt; für die Technik verwertbare Farben waren diese Verbindungen jedoch ihrer grossen Lichtemfindlichkeit halber nicht.

Natürlich bemächtigte sich, nachdem das Eis gebrochen, auch die chemische Industrie dieser Art zur Herstellung von Tetrazofarben. *C. Schraube*[1]) arbeitete 1887 in dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik gehörigen Patent Nr. 42011 eine Vorschrift zur Darstellung blauer Tetrazofarbstoffe aus, die sich vom p-Phenylendiamin einerseits und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten. Er zeigte, dass man durch Kuppelung von einem Molekül Acetparaphenylendiamindiazoniumchlorid mit einem Molekül α-Naphtol-α-monosulfosäure, der sogenannten Echtrot-C-säure, Abspaltung der Acetylgruppe, abermaligem Diazotieren und Zusammenlegen mit einem weiteren Molekül α-Naphtol-α-monosulfosäure zu

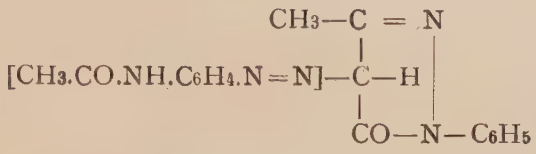
[1]) Friedländer, Theerfarben, II S. 444.

einem Körper gelangt, der Baumwolle rötlich-blau färbt, gegen Essigsäure beständig ist und durch Natronlauge rein blau wird. Ferner kuppelte er in Gemeinschaft mit *Bülow* ein Molekül des Acetparaphenylendiamindiazoniumchlorid mit einem Molekül α-Naphtol-α-monosulfosäure, spaltete die Acetylgruppe ab, diazotierte und kuppelte mit einem Molekül α-Naphtol-α-disulfosäure oder mit einem Molekül β-Naphtylaminmonosulfosäure. Er gelangte so zu einem unsymmetrischen Tetrazofarbstoff, der Baumwolle blau färbte und weder durch Essigsäure noch durch Natronlauge verändert wurde. Praktische Verwendung haben jedoch auch diese Farben nicht gefunden.

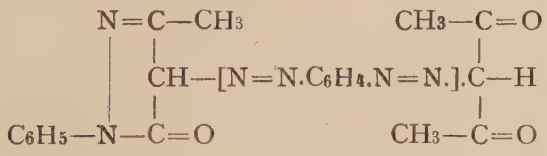
Erst *C. Bülow*[1]) gelang es 1888, in dem Violettschwarz einen Farbstoff von grosser Verwendbarkeit herzustellen. (Patent Nr. 42814 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.) Er ersetzte in der oben beschriebenen Kombination von Tetrazophenylendiamin mit zwei Molekülen der α-Naphtol-α-monosulfosäure eines durch α-Naphtylamin auf gleiche Art wie oben und erhielt so einen unsymmetrischen Tetrazokörper, der ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide schwarzviolett färbt und seifen- wie essigsäurebeständig ist. Er wird heute hauptsächlich auf Baumwolle als Untergrund oder Beize für Anilinfarben und als walkechter Wollfarbstoff verfärbt. — Diese Kombinationsmethode hat nun *C. Bülow* im Jahre 1900 weiter ausgeführt.[2]) Er behandelte Acet-p-phenylendiamin-

[1]) Friedländer, Theerfarben, S. 446.
[2]) Ber. XXXIII, 187.

diazoniumchlorid mit Acetessigester, liess auf das Kondensationsprodukt Phenylhydrazin einwirken und gelangte so zu dem [Acet-p-phenylendiaminazo-4]-1-phenyl-3methyl-5-pyrazolon

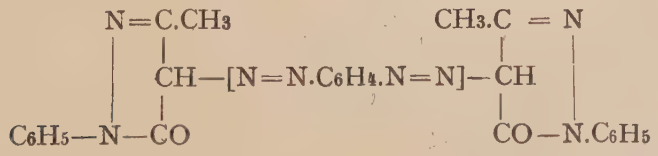


Wie oben, spaltete er die Acetylgruppe durch Kochen mit Kalilauge ab, diazotierte wieder und kuppelte abermals mit Acetessigester, wodurch er den unsymmetrischen Tetrazokörper 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4azo-p-phenylendiamin-azo-4-]acetessigester



erhielt.

Durch Einwirkenlassen von Phenylhydrazin endlich stellte er die symmetrische Verbindung her 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4]-1phenyl-3methyl-5-pyrazolon



Bülow legte nun weiter dar, dass man statt der ersten aliphatischen Komponenten, hier also statt des Acetessigesters, natürlich auch andere geeignete Verbindungen der aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Reihe verwenden könne und zwar

1. beidemal unter einander gleiche; es entstehen Verbindungen von dem Schema:
   $R—[N=N.C_6H_4.N=N]—R$, wo R und R' verschiedene aliphatische oder aliphatisch-aromatische Komponenten bedeuten.
2. beidemal verschiedene;
   Schema: $R—[N=N.C_6H_4.N=N]—R'$;

dass man die so erhaltenen Verbindungen dann weiter kuppeln könne

A. mit gleichen geeigneten Komponenten,

Schema a) $K—R—[N=N.C_6H_4.N=N]—R—K$

b) $K—R—[N=N.C_6H_4N=N]—R'—K$

wo K und K' verschiedene kuppelungsfähige Verbindungen aus der Klasse der Hydrazine, Hydroxylamina etc. bedeuten.

B. mit ungleichen Komponenten:

Schema a) $K—R—[N=N.C_6H_4.N=N]R—K'$

b) $K—R—[N=N.C_6H_4.N=N]R'—K'$.

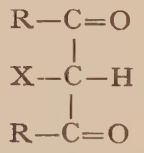
Im Fall A kommt man zu Körpern mit gleichen, bei b) nur verschieden substituierten heterocyklischen Endkernen, im Fall B zu solchen, deren Endglieder nicht die gleichen heterocyklischen Kerne tragen.

Aufgabe der folgenden Arbeit ist es nun, Bildungsweisen verschiedener Körper der zuletzt ge-

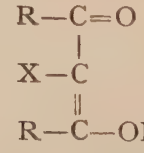
nannten Klassen und ihre Reaktionen zu untersuchen, und zwar Disazokörper mit ungleichen aliphatischen Komponenten und heterocyklischen Endkernen gleicher Klasse und solche mit ungleichen aliphatischen Komponenten und heterocyklischen Endkernen ungleicherKlassen, und zu beweisen, dass durch Umkehrung der Reaktion dasselbe Endprodukt entsteht.

Theoretischer Teil.

Als aliphatischer Komponent zur Kuppelung mit Acet-p-phenylendiamindiazoniumchlorid wurde das Acetylaceton gewählt. Man hoffte durch Kochen mit Phenylhydrazin zu dem entsprechenden Pyrazol zu kommen und aus diesem durch Abspalten der Acetylgruppe, Diazotieren und Kombinieren mit geeigneten Verbindungen einen gemischten Disazokörper herstellen zu können. Neben anderen Forschern hat *C. Bülow*[1]) und seine Schüler gezeigt, dass Diketone vom Typus

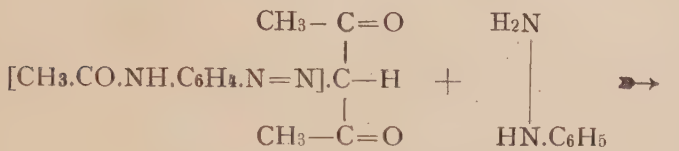


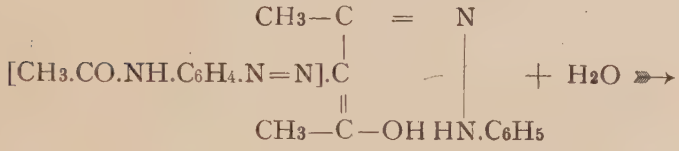
fast stets in der Ketoenolform reagieren, dass also das Methenylwasserstoffatom, durch den Einfluss der benachbarten Gruppen mit negativem Charakter zum „Rollen" geneigt, — an eine der beiden Ketogruppen wandert und dabei Doppelbindung auftritt:

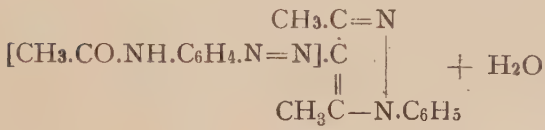


[1]) Ber. XXXVI, S. 1964. Ber. XXXVII, S. 4013.

Man erwartete nun dass das Acetylacetonkondensationsprodukt sich mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem Pyrazol zusammenschliessen werde, vielleicht unter Bildung eines Monohydrazons als Zwischenglied:







Wider Erwarten trat dies jedoch nicht ein: man erhielt stets einen Körper von der empirischen Formel $C_{19}H_{20}ON_5$, — wie man auch die Versuchsbedingungen abändern mochte, — der nur das als Zwischenglied erwartete Monohydrazon sein konnte. Während nun *Bülow* und *Schlotterbeck* [1]) schon nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade des Anilinazoacetylacetons mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung zu dem gewünschten Pyrazol gelangten, erreichte man hier selbst bei tagelangem

[1]) Ber. XXXV, II 2187.

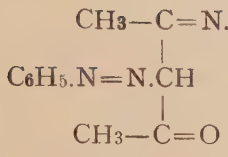
Kochen in Eisessiglösung keinen Ringschluss, sondern erhielt stets dieselben goldgelben Nadeln wieder zurück, einerlei, ob man die berechnete Menge Phenylhydrazin anwandte oder einen bedeutenden Überschuss. Bei Behandlung des Paranitranilinazoacetylaceton mit Phenylhydrazin erhielten *Bülow* und *Schlotterbeck* im Gegensatz zu der oben erwähnten Acetylacetonkondensation erst nach sechsstündigem Kochen in Eisessiglösung ein Pyrazol, eine Verzögerung des Vorgangs, die nur durch die Nitrogruppe hervorgerufen sein kann, die in Parastellung zu der direkt mit dem Methenylkohlenstoffatom verbundenen Azogruppe steht. Möglicherweise ist nun der Einfluss der Gruppe $CH_3.CO\,NH-$ in unserem Falle auf das Methenylwasserstoffatom so stark, dessen „Rollen“ ganz zu verhindern. Oder man könnte annehmen dass das Acetylacetonkondensationsprodukt kein eigentlicher Azokörper, sondern eine Hydrazoverbindung sei und ihm die Formel zukomme:

$$[CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH-N]=C\begin{matrix}CH_3-C=O\\ \\ CH_3-C=O\end{matrix}$$

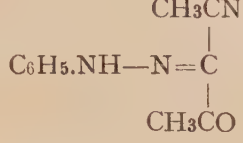
Dann wäre nach *Beyer* und *Claisen*[1]) eine Pyrazolbildung nicht möglich, da nach der Ansicht dieser Forscher eine solche Ringbildung nur eintritt, wenn das Zwischenprodukt der Formel

---

[1]) Ber. XXI, S. 1697.

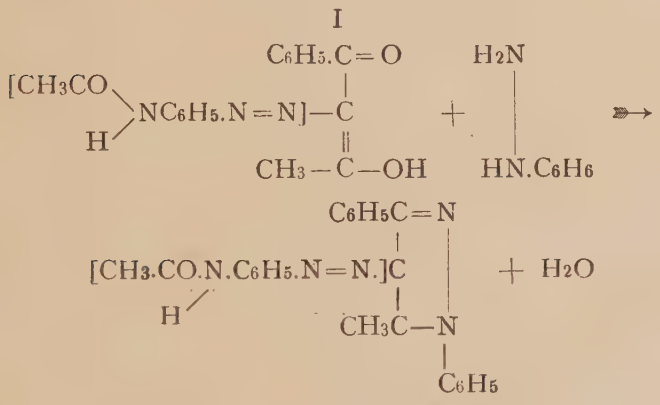


und nicht der Formel

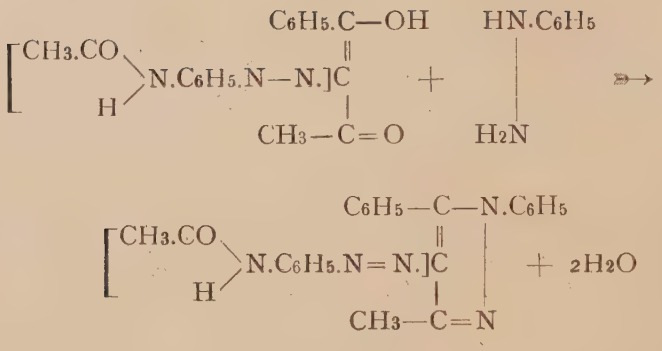


entspricht. —

Da das Monohydrazon beim längeren Kochen mit Alkali, wie es zur Abspaltung der Acetylgruppe nötig ist, sich zersetzte und somit zur weiteren Verarbeitung in einen Disazokörper ungeeignet schien, wurde Acet-p-phenylendiamindiazoniumchlorid mit einem aromatisch-aliphatischen 1-3-Diketon, dem Benzoylaceton, gekuppelt und hierauf Phenylhydrazin einwirken gelassen. Der Formel nach wären hier zwei Pyrazole denkbar, je nachdem welche =C=O Gruppe mit dem Methenylwasserstoffatom in der Enolform reagiert:



II



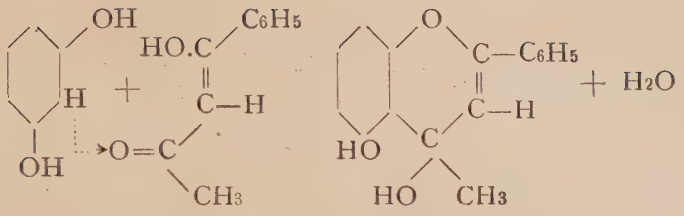
Im Falle I würde ein 1-3-Diphenyl-5-methylpyrazol, im Falle II ein 1-5-Diphenyl-3-methylpyrazol entstehen. Nun hat aber *Bülow*[1]) aus den ihrer Konstitution nach genau erforschten Kondensationsprodukten des Benzoylacetons und Benzoylacetophenons mit Phenolen und Aminen zu Benzopyranol- und Chinolinderivaten den Beweis erbracht, dass nur Fall II in Frage kommt.

Bülow und *Grotowsky*[2]) haben z. B. bei der Kombination von Benzoylaceton mit Resorcin gezeigt, dass die Phenylgruppe in Ortho-, die Methylgruppe in Parastellung zum Pyranolringsauerstoffatom zu stehen kommt, dass also die Enolgruppe dem Phenylrest, die Ketogruppe dem Methylrest benachbart ist:

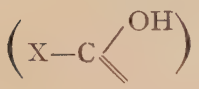
---

[1]) XXXVI, (IX), 1, 730; ibid. 2, 2447; 2, 2292; 2, 1941; 3, 3607.

[2]) XXXV, 2, 1519.



Aus diesen und vielen anderen Untersuchungen geht hervor, dass 1-3-Diketone mit zwei freien Karbonylgruppen ganz überwiegend als Ketoenole reagieren und zwar so, dass, wenn man sie als Verbindungen betrachtet, in denen ein zweiwertiger

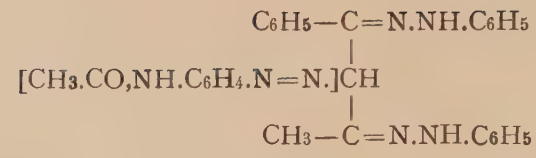
 und ein einwertiger

Säurerest durch die Methenylgruppe verbunden sind, der erstere von der Säure stammt, deren Affinitätskonstante grösser ist als die der zweiten. In diesem Falle haben die dem Ketoenol zugrunde liegenden Säuren die folgenden Affinitätskonstanten:

Benzoësäure K = 0,0060
Essigsäure K = 0,0018;

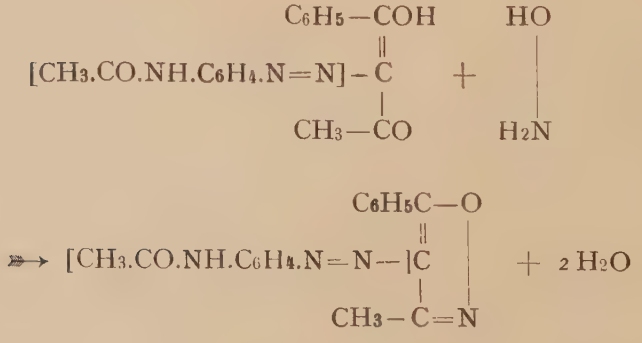
infolgedessen reagiert die dem Phenylrest benachbarte Karbonylgruppe in der Enolform.

Man erhielt beim Einwirken von Phenylhydrazin auf das Benzoylacetonkondensationsprodukt das gesuchte Pyrazol in orangeroten derben Krystallen; zu gleicher Zeit krystallisierte jedoch noch ein anderer hellgelb gefärbter Körper in feinen weichen Nadeln mit aus, der laut Analyse als das Dihydrazon

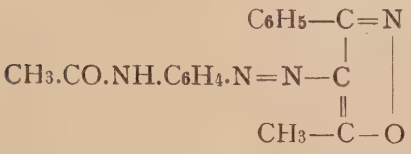


anzusprechen war. Auch durch grossen Überschuss von Phenylhydrazin und langes Kochen war es nicht möglich, nur das Pyrazol zu erhalten. Da die Löslichkeit beider Körper in den gebräuchlichen Mitteln fast die gleiche war, war ihre Trennung ziemlich schwierig; nach wiederholtem fraktionierten Auskrystallisieren mussten sie schliesslich mechanisch getrennt werden. Aus diesem Grunde wurde von der Weiterverarbeitung dieses Pyrazols zu Disazokörpern abgesehen, zumal auch die Ausbeute an Pyrazol sehr gering war.

Die Bildung des Dihydrazons war um so merkwürdiger, als man bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetparaphenylendiaminazobenzoylaceton glatt zu einem Isoxazol gelangte:



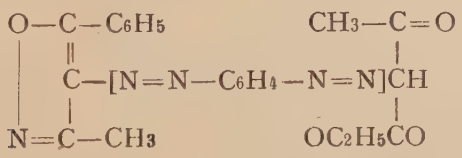
Aus demselben Grunde wie oben beim Pyrazol muss man auch hier diese Formel annehmen und nicht die folgende:



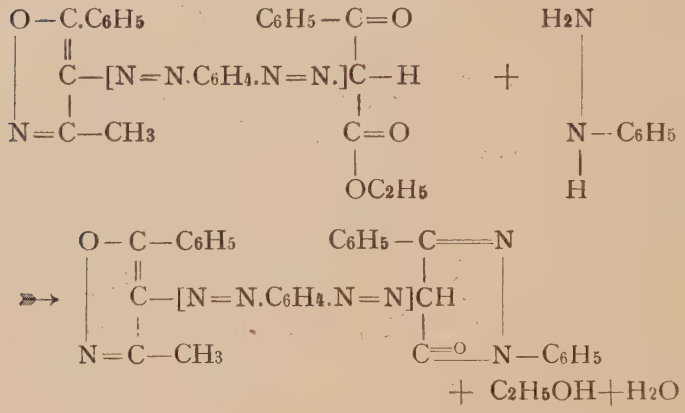
, die theoretisch

auch möglich wäre. Die Isoxazolbildung ging nicht vor sich, wenn man die freie Salzsäure im Hydroxylaminchlorhydrat mittels Kalium- oder Natriumacetat durch Essigsäure ersetzte, wohl aber, wenn man sie durch die genau berechnete Menge Kalilauge neutralisierte; es war also freie Säure für die Reaktion hinderlich.

Durch Kochen mit Ätzkalien konnte die Acetylgruppe abgespalten und so die freie Amidogruppe erhalten werden, was ausser durch die Analyse und durch die Löslichkeit des Amins in Salzsäure noch dadurch bewiesen wurde, dass man durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid wieder das Acetparaphenylendiamin-azo-isoxazol zu erhalten vermochte. Durch Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigester kam man zu einem unsymmetrischen Disazokörper von der Formel:

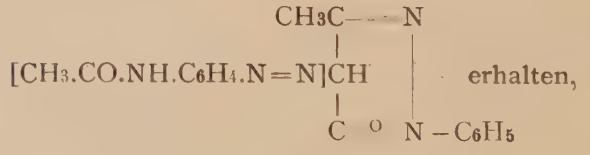


Durch Kochen mit Phenylhydrazin wurde er unter Abspaltung von Alkohol und Wasser glatt in das Pyrazolon übergeführt:



Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Formel liegt darin, dass es gelang, denselben Körper auch auf dem entgegengesetzten Wege zu erhalten.

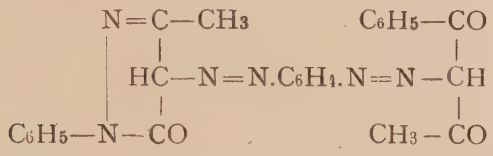
Wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, hatte *C. Bülow* [1]) durch Diazotieren von Acetparaphenylendiamin, Kuppeln mit Acetessigester und Einwirkenlassen von Phenylhydrazin ein Pyrazolon von der Formel



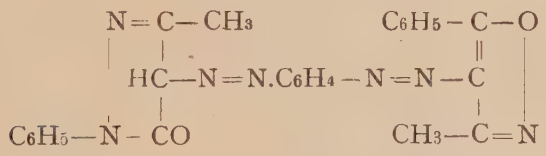
erhalten,

[1]) Ber. XXXIII, 194.

davon die Acetylgruppe abgespalten und war durch Diazotierung dieses so entstandenen Amins zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[azo-acetparaphenylendiamindiazoniumchlorid gekommen. Dieses wurde nun mit Benzoylaceton gekuppelt.

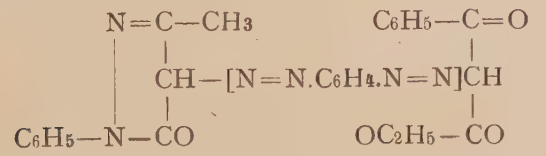


Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat, dessen Salzsäure durch die genau berechnete Menge Kalilauge neutralisiert war, erhielt man die gleiche Verbindung wie oben, einen Disazokörper mit verschiedenen heterocyklischen Endkernen:

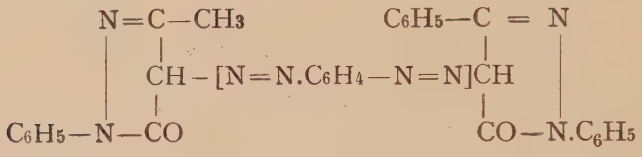


1 Phenyl-3 methyl-5-pyrazolon-[4.azo-p-phenylendiamin-azo4]-3 phenyl-5-methyl-isoxazol.

Ferner wurde 1-Phenyl-3 methyl-5pyrazolon-azo-paraphenylendiamindiazoniumchlorid mit Benzoylessigester gekuppelt: man kam so zu dem unsymmetrischen Disazokörper



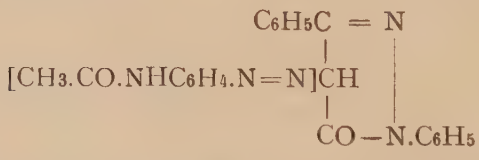
Durch Kochen mit Phenylhydrazin erhielt man hieraus eine Disazoverbindung mit gleichen, nur verschieden substituierten heterocyklischen Endkernen:



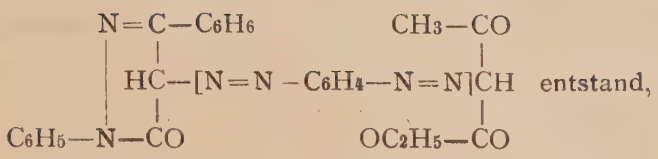
1-Penyl-3-methyl-5-pyrazolon[4azo-p-phenylendiamin-azo-4]1-3-diphenyl-5pyrazolon.

Der Beweis für die Struktur dieses Körpers liegt darin, dass es auch hier glückte, auf dem entgegengesetzten Wege zu demselben Körper zu gelangen.

Acetparaphenylendiamindiazoniumchlorid wurde mit Benzoylessigester gekuppelt; durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhielt man glatt das Pyrazolon

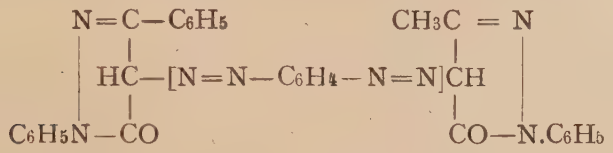


Durch Abspalten der CO—CH_3— Gruppe bekam man das freie Amin, — Beweis: Analyse, Löslichkeit in Salzsäure, Überführbarkeit in das Acetylderivat durch Behandeln mit Essigsäureanhydrit, — dies wurde wiederum diazotiert und mit Acetessigester gekuppelt, wodurch der unsymmetrische Disazokörper



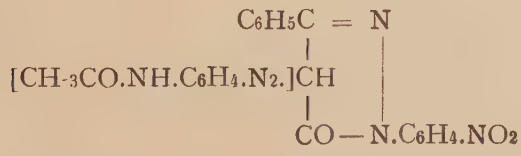
entstand,

der durch Phenylhydrazin in dieselbe Verbindung überging, die man oben, ausgehend vom Acetparaphenylendiaminazoacetessigester, erhalten hatte:



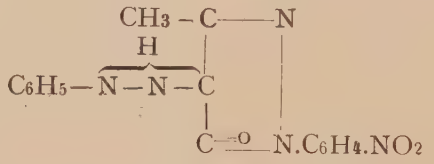
Diese Verbindung wie auch die oben beschriebenen Analogen waren schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, was bei der Anhäufung der Phenylreste vorauszusehen war; auch zeigten sie keinen ganz scharfen Schmelzpunkt.

Durch Behandeln von Acetparaphenylendiamin-azo-benzoylessigester mit Ammoniak gelangte man zu dem Acet-p-phenylendiamin-azo-benzoylessigsäureamid, durch Nitro-Phenylhydrazin zu dem Acet-p-phenylendiamin-azo-1-p-nitrophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon



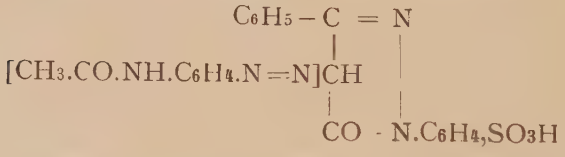
Auffallend an dieser Verbindung war seine Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln; nur Nitrobenzol löste sie leicht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der von *Bülow* und *Höpfner*,[1]) nach der das von ihnen dargestellte 1-p-Nitrophenyl 3-methyl-4-anilin-azo-5-pyrazolon

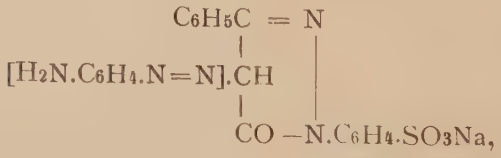


auffallend schwer löslich ist.

Liess man auf den Acet-p-phenylendiaminazobenzoylessigester Phenylhydrazinsulfosäure einwirken, so entstand das [Acet-p-phenylendiaminazo]-1-phenyl-p-sulfosäure-3-phenyl-5-pyrazolon



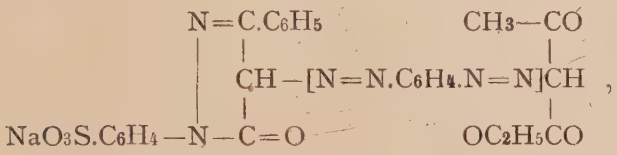
ein Körper, der überaus schwer analysenrein zu erhalten war, weshalb das leichter zugängliche Natriumsalz hergestellt wurde, das sich als gallertartige Masse abschied, wie es auch bei den von *Nietzki*[2]) beschriebenen Natriumsalzen ähnlicher Sulfosäuren der Fall war. Durch Abspalten der Acetylgruppe gelangte man zu dem Körper:



[1]) XXXIV, 1, 71.

[2]) Ber. XVII, S. 1351.

der in heissem Wasser gut löslich war, durch Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigester zu der unsymmetrischen Disazoverbindung



die sich ebenfalls gut in Wasser löste.

Bei der Kombination des p-Phenylendiamins mit 2 Molekülen Naphtolsulfosäure entstehen blaue Farbstoffe, bei der mit einem Molekül Naptholsulfosäure und einem Molekül Naphtylamin violette und das Dinaphtylaminkondensationsprodukt ist rot; — im vorliegenden Falle ergab die Kuppelung mit zwei Pyrazolonkernen Körper von orangerötlichem, die mit einem Pyrazolon- und einem Isoxazolkern solche von orange Farbcharakter.

Zur Nomenklatur der Disazokombinationen sei noch bemerkt, dass sie ganz nach der von *Bülow* in seiner „Technologie der Azofarbstoffe“ vorgeschlagenen Art gewählt wurde: der diazotierte Ausgangskörper mit der Bezeichnung „-azo-“ wird zur leichteren Übersicht in eckige Klammern gesetzt, an die sich der erste Komponent, der sich mit der —N=N— Gruppe verbindet, anschliesst. Wird das freie Amin weiter diazotiert und gekuppelt, so wird der erste Komponent vor die Klammer, der zweite hinter dieselbe gebracht, so dass man schliesslich aus der Formel genau den Gang der

Herstellung verfolgen kann: R—[N=N—C_6H_7—N=N]—R' ist entstanden durch Diazotieren des Acet-p-phenylendiamins, Kuppeln mit R, Abspalten der Acetylgruppe, abermaligem Diazotieren und Kuppeln mit R', der gleiche Körper R'—[N=N—C_6H_4—N=N]—R ist auf dem entgegengesetzten Wege erhalten.

Experimenteller Teil.

[Acet-p-phenylendiamin-azo-]acetylaceton.

15 g feinst veriebenes Acet-p-phenylendiamin wurden in 100 ccm Wasser heiss gelöst, mit 45 g 37 %iger Salzsäure versetzt, unter beständigem Rühren auf 0° abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, diazotiert, wobei die Temperatur durch Zugabe von etwa 200 g Eis konstant erhalten wurde. Die Beendigung der Diazotierung wurde mit Jodkalium-Stärkepapier kontrolliert. Sodann liess man die gelb bis bräunlich gefärbte Flüssigkeit unter beständigem Rühren einlaufen in eine Lösung von 10 g Acetylaceton in 150 ccm Alkohol und gab soviel wässrige Natriumacetat-Lösung hinzu, bis alle Salzsäure gebunden und durch Essigsäure ersetzt war. Ein ev. sofortiges Ausfallen wurde durch Alkoholzugabe verbindert. Die Flüssigkeit, die sich auf den Natriumacetat-Zusatz bräunlichrot gefärbt hatte, wurde bei einer Temperatur von 10° noch eine Stunde lang gerührt, dann 12 Stunden ruhig stehengelassen. Nach dieser Zeit hatten sich ein

gelbbrauner schwammiger Niederschlag und ebenso gefärbte Nädelchen abgeschieden. Da eine Probe mit R-Salz ergab, dass keine unveränderte Diazoniumverbindang mehr zugegen war, wurde der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er schied sich in gelbbraunen Nädelchen wieder aus, die bei 223,5° schmelzen, in Wasser fast unlöslich, in Äther und Ligroin schwer, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol gut löslich sind und aus der alkoholischen oder essigsauren Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz schön krystallinisch wieder ausgefällt werden können. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit hellgelber, Kalilauge mit goldgelber Farbe auf.

0,1365 g Substanz gaben 0,2978 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

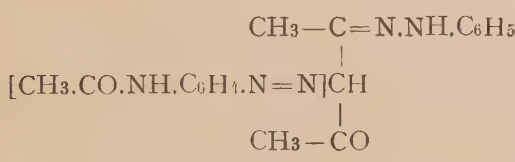
Gefunden:	59,5 % C	6,0 % H
Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3N_3$:	59,7 % C	5;7 % H

0,1410 g Substanz gaben 19,8 ccm N bei 742 mm und 18° gef. 16,1 Theorie 16,0.

[Acet-p-phenylendiamin-azo-]acetylaceton und Phenylhydrazin.

2 g der Acetylkondensation wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und die berechnete Menge Phenylhydrazin in Eisessig zu der siedenden Lösung hinzugegeben. Nach ½ stündigem Erhitzen liess man erkalten und gab zu der erkalteten Flüssigkeitsmenge soviel Wasser hinzu, bis diese sich eben zu trüben begann. Die Trübung wurde durch einige

Tropfen Eisessig beseitigt, und schon nach 20 Minuten war die Lösung in hellgelben Nadeln erstarrt. Bei einem zweiten Versuch gab man einen bedeutenden Überschuss von Phenylhydrazin hinzu und kochte 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Erkalten hatten sich die gleichen goldgelben Nadeln abgeschieden wie vorher; auch 12 stündiges Kochen lieferte kein anderes Resultat. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen die Nädelchen bei 163—164°. Sie lösten sich leicht in Alkohol Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, waren dagegen so gut wie unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure nahmen sie mit goldgelber Farbe auf, die durch Oxydationsmittel nicht verändert wurde. Auch Natronlauge löste sie mit goldgelber Farbe. Die Analyse ergab, dass ein Körper von der Formel $C_{19}H_{21}O_2N_5$ vorlag, die auf das Monohydrazon passte:



C und H Bestimmung.

0,2060 g ergaben 0,4941 g CO_2, 0,1120 g H_2O
0,2460 g ergaben 0,5865 g CO_2, 0,1288 g H_2O

berechnet auf $C_{19}H_{21}O_2N_5$	64,95 % C	5,98 % H
gefunden b)	65,4 % C	6,04 % H
a)	64,8 % C	5,7 % H

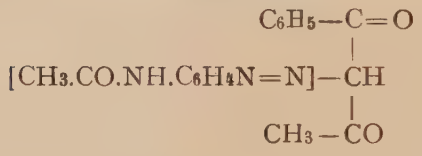
N-Bestimmung.

0,1015 g ergaben 18,2 ccm N bei 737 mm 20°

berechnet 20 % N

gefunden 20,2 % N.

[Acet-p-phenylendiamin-azo-]benzoylaceton.



10 g feinst veriebenes Acetparaphenylendiamin wurden, wie oben beschrieben, diazotiert und unter beständigem Rühren in eine gut gekühlte Lösung von 11 g Benzoylaceton in 300 ccm Alkohol einlaufen gelassen. Hierzu wurde eine wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumacetat gegeben, um alle Salzsäure durch Essigsäure zu ersetzen, wobei sich die vorher gelbbraune Flüssigkeit hellgelb färbte. Ein sofortiges Ausfallen eines öligen Niederschlages wurde durch 300 ccm Alkohol verhindert. Nach einstündigem Rühren hatte sich ein gelber mikrokristalliner Niederschlag abgeschieden, der sich durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Mutterlauge noch vermehrte. Der neue Körper war leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin, noch schwerer in verdünnter Salzsäure und Wasser. Natronlauge nahm ihn mit tief roter Farbe, konzentrierte Schwefelsäure mit goldgelber Farbe auf, die sich durch Zugabe von Oxydationsmitteln nicht änderte. In ver-

dünntem Alkohol gelöst, krystallisierte er in schönen goldgelben Nädelchen wieder aus, die bei 171° schmolzen.

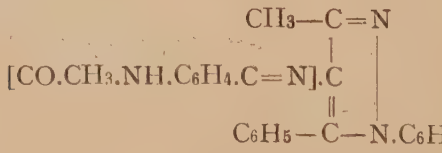
0,1469 g ergaben 0,3592 g CO_2 u. 0,0798 g H_2O
gefunden 66,7% C 5,6% H
berechnet auf $C_{18}H_{17}O_3N_3$ 66,9% C 5,3% H

0,1339 g ergaben 15,4 ccm N bei 736 mm 17°
gefunden 13,1% N
berechnet 13,0% N.

Kondensation von [Acet-p-penylendiamin-azo]-benzoylaceton mit Phenylhydrazin.

4 g Acet-p-phenylendiamin-azo-benzoylaceton wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zur siedenden Lösung 1,5 g Phenylhydrazin in 50 ccm Eisessig hinzuzugeben; darauf liess man die rote Flüssigkeit 2 Stunden lang am Rückflusskühler kochen. Da sich das erwartete Pyrazol beim Erkalten nicht ausschied, wurde die Krystallisation durch vorsichtigen Wasserzusatz eingeleitet. Nach längerem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, die sich beim Trocknen auf dem Tonteller als nicht einheitliche herausstellten; die Hauptmenge bestand aus hellgelben Nädelchen, unter denen sich dunklere, derbere Krystalle befanden. Bei einer zweiten Herstellung liess man die doppelte Menge Phenylhydrazin hinzulaufen und 12 Stunden kochen; das Resultat war das gleiche, nur waren diesmal mehr derbere Krystalle ausgefallen als vorher. Man erhitzte nun 5 g des Benzoylacetonkondensationsproduktes mit 15 ccm Phenylhydrazin 5 Minuten lang

bis auf 120°, wobei sich durch Dampfentwicklung Wasserabspaltung bemerkbar machte. Dann kühlte man auf 60° ab, fügte 50 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser hinzu und rührte die schleimige Flüssigkeit etwa 10 Minuten gut durch; dabei wurde wieder auf 80° erwärmt, wobei die Masse körnig krystallin wurde. Diese wurde abgesaugt und in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Nach 12 stündigem Stehen hatten sich derbe Krystalle neben helleren Nadeln abgesetzt. Man saugte diese wieder ab und behandelte sie mit wenig Alkohol von 60°, wobei die Nadeln grösstenteils in Lösung gingen. Der Rest wurde durch Kochen mit Alkohol gelöst und zur Kryrtallisation hingestellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden auf die gleiche Weise behandelt und der erste Auszug zum vorher genannten ersten Auszug hinzugefügt. Der Rest bestand nach zweimaliger Umkrystallisation aus derben, orangeroten Krystallen mit kleinen Inselchen gelber, weicher Nädelchen, die nach dem Trocknen mechanisch getrennt wurden. Ausbeute: 0,95 g. Die Analyse ergab, dass die derben Krystalle das gesuchte Pyrazol waren; das [Acet-p-phenylendiamin-azo4]1-5-diphenyl-3-methyl-pyrazol



Der Körper löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin

und Äther. Er schmolz bei 229° unter Zersetzung. Konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit gelbroter Farbe auf, die durch Kaliumpermanganat in gelb überging.

C und H Bestimmung.

0,2843 g ergaben 0,4903 g CO_2 u. 0,0831 g H_2O

berechnet auf $C_{24}H_{21}ON_5$ 72,9% C 5,5% H

gefunden 72,6% C 5,0% H

N-Bestimmung.

0,1738 g ergaben 26,6 ccm N. bei 747 mm 15,8°

berechnet 17,7

gefunden 17,7

Die aus den oben erwähnten beiden Auszügen ausgefallenen hellgelben Nädelchen erwiesen sich als das Dihydrazon des [Acet-p-phenylendiamin-azo]benzoylaceton

$$[CH_3.CO.NH.C_6H_4.N=N].\overset{\displaystyle CH_3—C=N—NH.C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5-C=N—NH.C_6H_5}{|}}}$$

Sie lösten sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, so gut wie nicht in Wasser, Ligroin und Äther, und schmolzen, mehreremals aus Alkohol umkrystallisiert, bei 206°. Konzentrierte Schwefelsäure löste sie mit roter Farbe, die durch Oxydationsmittel nicht verändert wurde.

C und H Bestimmung.

0,1158 g ergaben 0,3052 g CO_2 u. 0,0578 g H_2O

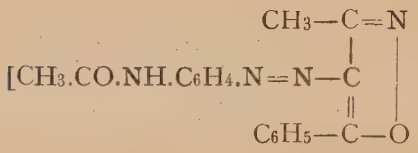
berechnet auf $C_{30}H_{29}ON_7$ 71,6% C 5,7% H

gefunden 71,88% C 5-6% H

N-Bestimmung.

0,1518 g ergaben 25,7 ccm N bei 739 mm 21°
berechnet 19,4% N
gefunden 19,6% N.

[Acet-p-phenylendiamin-azo-4-]3-phenyl-5-methyl-isoxazol.



5 g Acet-p-phenylendiamin-azo-benzoylaceton wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung 1,2 g Hydroxylaminchlorhydrat, das mit soviel Normalkalilauge ersetzt war, bis keine freie Salzsäure mehr vorhanden, zulaufen gelassen. Nach dreistündigem lebhaften Kochen schieden sich schon in der Wärme gelbe Nadeln ab, und beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Dieser wurde abfiltriert und aus der Mutterlauge durch Eindampfen derselben und vorsichtigen Wasserzusatz eine weitere Menge des gleichen Körpers gewonnen.

Er löste sich mit goldgelber Farbe gut in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin, fast gar nicht in Wasser. Schwefelsäure nimmt ihn mit roter Farbe auf, die sich durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht ändert, dagegen auf Wasserzusatz verschwindet.

Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte er einen Schmelzpunkt von 228° und zersetzte sich beim Schmelzen.

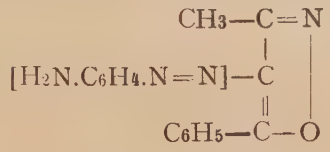
C und H Bestimmung.

0,1665 g ergaben 0,4114 g CO_2 u. 0,0772 g H_2O
berechnet auf $C_{18}H_{16}O_2N_4$ 67,5 % C 5,0 % H
gefunden 67,4 % C 5,2 % H.

N-Bestimmung.

a) 0,1422 g ergaben 22,2 ccm N bei 743 mm u. 20°
b) 0,1241 g ergaben 19 ccm N bei 743 mm u. 20°
gefunden a) 17,8 % N berechnet 17,5 % N
b) 17,5 % N.

[p-Phenylendiamin-azo]-3-phenyl-5-methylisoxazol.



3,5 g Acet-p-phenylendiamin-azo-3-phenyl-5-methyl-isoxazol wurden, fein gepulvert, zu 100 ccm siedendem Alkohol gegeben und dazu 50 ccm 10 %iger Natronlauge langsam zulaufen gelassen, wobei der gelbrote Brei sich röter färbte. Nach ½ stündigem Kochen trat Lösung zu einer dunkelroten Flüssigkeit ein, nach 1½ stündigem Kochen hatte sich diese braunrot gefärbt. Man erhitzte noch weitere 4 Stunden und liess dann erkalten. Bald schied sich ein orangefarbener mikrokrystalliner Niederschlag ab, der sich unlöslich zeigte in Äther, Ligroin und Wasser, löslich in Salzsäure, besser in

Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol. Aus Alkohol krystallisierte der Körper in glänzenden orangefarbenen Nadeln aus, die bei 191° schmolzen, ohne sich zu zersetzen. Konzentrierte Schwefelsäure nahm sie mit roter Farbe auf, die sich durch Eisenchlorid nicht änderte, dagegen auf Wasserzusatz hin verschwand.

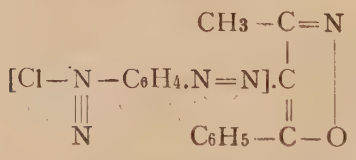
C und H Bestimmung.

0,1205 g ergaben 0,2992 g CO_2 u. 0,0581 g H_2O
berechnet auf $C_{16}H_{15}ON_4$ 68,8 % C u. 5,37 % H
gefunden 68,6 % C u. 5,4 % H.

N-Bestimmung.

0,2028 g ergaben 36 ccm N bei 737 mm 18°
berechnet 20,14 % N
gefunden 20,3 % N.

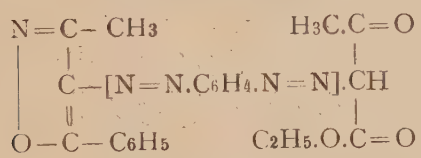
[p-Phenylendiamin-azo-4]-3-phenyl-5 methylisoxazol und salpetrige Säure.



5 g des orangefarbenen [p-Phenylendiamin-azo] 3-phenyl-5-methyl-isoxazols wurden feinst verrieben mit 50 ccm Wasser und 11 ccm 37 %iger Salzsäure versetzt und auf 50° erwärmt, bis man einen homogenen, hellgelb gefärbten Brei des salzsauren Amins erhielt. Dann wurde auf 15° abgekühlt und unter beständigem Rühren ganz langsam 20 %ige Natrium-

nitritlösung zutröpfeln gelassen, bis die Salpetrigsäurereaktion nicht wieder verschwand. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Natriumnitritzugaben mussten ziemlich gross genommen werden, da die salpetrige Säure von dem zu diazotierenden Körper sehr langsam verbraucht wurde. Erst nach achtstündigem Rühren war die Diazotierung beendet; in der gelbroten Flüssigkeit war ein ebenso gefärbter Körper suspendiert. Eine Probe der Lösung wurde zu einer eiskalten Natriumacetatlösung gegeben, worauf eine violette Färbung auftrat, was nach *Bülow* ein sicheres Zeichen dafür ist, dass die in Parastellung zur Azogruppe stehende Amidogruppe des Benzolkerns in die Diazogruppe umgewandelt ist. Das Diazoniumchlorid wurde nicht isoliert, sondern sofort auf die Acetessigesterkondensation verarbeitet.

3-Phenyl-5-methyl-isoxazol[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4]acetessigester.



Die, wie oben beschrieben hergestellte Diazoniumflüssigkeit aus 5 g [p.Phenylendiamin-azo-4] 3-phenyl-5-methyl-isoxazol wurde unter beständigem Rühren eingetragen in eine Lösung von 2,4 g Acetessigester und dazu eine wässrige Lösung von soviel Natriumacetat gegeben, bis alle Salzsäure ge-

bunden und durch Essigsäure ersetzt war, wobei die Temperatur 18° betrug. Das Gemenge wurde nun noch 16 Stunden gut durchgerührt, dann 2 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein gelbroter, körniger, gut filtrierbarer Niederschlag abgesetzt, die darüberstehende Flüssigkeitsmenge sah schwach rötlich gefärbt aus. Der neue unsymmetrische Disazokörper wurde nach mehrmaligem Auswaschen aus viel Alkohol umkrystallisiert und schied sich in orangefarbenen, büschelförmig oder kugelig zusammensitzenden mikrokrystallinen Nädelchen wieder aus, die bei 151° schmolzen und sich, wenn auch nicht gerade leicht, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform lösten. In Äther, Ligroin und Wasser waren sie so gut wie unlöslich. In heisser verdünnter Natronlauge löste sich der Körper mit rot-violetter Farbe, die auf Wasserzusatz in violett überging. Nach einigem Stehen schieden sich aus dieser violetten Lösung ebenso gefärbte Flocken ab, während die darüberstehende Flüssigkeit fast klar wurde. Konzentrierte Schwefelsäure nahm den Disazokörper mit dunkelroter Farbe auf, die bei vorsichtiger Verdünnung mit Wasser in schwefelgelb, schliesslich in gelbgrün überging. Kaliumpermanganat führte die rote Farbe der Schwefelsäurelösung in eine gelbe über, Eisenchlorid in eine hellrote. In starker Salzsäure löste sich der Körper nicht.

C und H Bestimmung.

0,1189 g ergaben 0,2757 g CO_2 u. 0,0566 g H_2O

berechnet auf $C_{22}H_{21}O_4N_5$ 63,0% C 5,0% H

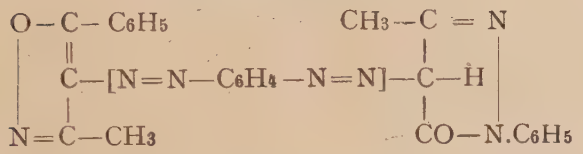
gefunden 63,2% C 5,2% H.

N-Bestimmung.

0,2950 g ergaben 48,8 ccm N bei 735 mm und 18,5°

berechnet 16,7 % N
gefunden 16,5 % N.

3-Phenyl-5-methyl-isoxazol[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4-]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



5 g 3-Phenyl-5-methyl-isoxazol[4-azo-p-phenylen-endiamin-azo4]-acetessigester wurden in siedendem Eisessig gelöst und 1,3 g Phenylhydrazin in Eisessiglösung hinzutröpfeln gelassen. Die rote Flüssigkeit färbte sich bald dunkler und schon nach 10 Minuten schieden sich aus der kochenden Lösung hellrote Nädelchen ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Stunde aaf dem Wasserbade erhitzt und dann abfiltriert. Aus der Mutterlauge gewann man durch vorsichtigen Wasserzusatz eine weitere Menge desselben Körpers, der so gut wie unlöslich war in Wasser, Ligroin und Äther, löslich in viel Alkohol, Benzol, Chloroform Aceton, besser in Eisessig, sehr leicht löslich in Nitrobenzol, aus dem er durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol oder Eisessig krystallinisch abgeschieden werden konnte; die Nädelchen schmolzen zwischen 205 und 206° unter Zersetzung. Konzentrierte Schwefel-

säure nahm die unsymmetrische Disazoverbindung mit rot-violetter Farbe auf, die durch Kaliumpermanganat über rot, olivgrün, gelb in farblos überging. Konzentrierte Salzsäure sowie starke Natronlauge lösten den Körper nicht.

C und H Bestimmung.

0,0940 g ergaben 0,2315 g CO_2 0,0442 g H_2O

berechnet auf $C_{26}H_{21}O_2N_7$ 67,4 % C, 4,5 % H

gefundenden 67,2 % C, 4,7 % H.

N-Bestimmung.

0,1177 g ergaben 21 ccm bei 18° 740 mm

berechnet 21,1 % N

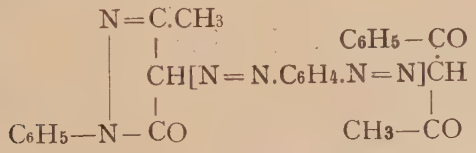
gefunden 20,9 % N.

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Formel stellte man denselben Körper auf dem entgegengesetzten Wege her. Man ging dazu aus von dem [p.Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das *C. Bülow*[1]) bereits beschrieben hat, und das man ebenso wie er herstellte durch Kombination von Acetparaphenylendiamindiazoniumchlorid mit Acetestigester, Einwirkenlassen von Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung, wodurch man das [Acet-p-phenylendiamin-azo-]1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhielt, und durch Abspalten der Acetylgruppe, wodurch das freie Amin entstand. Dies wurde nun, wie oben beschrieben, diazotiert, und die Diazoniumflüssigkeit zugegeben zu einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Benzoylaceton. Unter beständigem Rühren liess man dann soviel

[1]) Ber. XXXIII, 195.

wässrige Natriumacetatlösung zulaufen, dass alle Salzsäure durch Essigsäure ersetzt war, und rührte 10 Stunden lang ordentlich durch. Nach dieser Zeit hatte sich ein hellroter, feinkörniger Niederschlag abgeschieden; die darüberstehende Flüssigkeitsmenge war fast klar. Der Körper war unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, löslich in viel Alkohol, besser in Eisessig und sehr leicht in Nitrobenzol. Aus Alkohol fiel er in hellroten, kugelig zusammensitzenden Nädelchen wieder aus, die bei 231—232° unter Zersetzung schmolzen. Konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit roter Farbe auf, die durch einige Tropfen Kaliumbichromat in schmutziggrün überging. Auch Natronlauge löste ihn mit roter Farbe; ein Zusatz von Eisessig schied ihn wieder ab.

Die Analysen ergaben, dass das gewünschte Kondensationsprodukt vorlag:



C und H Bestimmung.

0,1520 g ergaben 0,3712 g CO_2 u. 0,0429 g H_2O
berechnet auf $C_{26}H_{22}O_3N_6$ 66,9% C 4,7% H
gefunden 66,6% C 5,0% H.

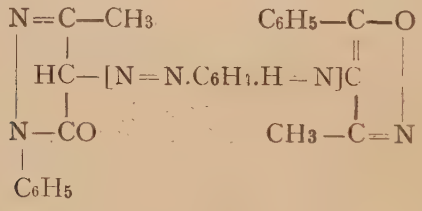
N-Bestimmung.

0,1468 g ergaben 33,8 ccm N bei 738 mm 21°
berechnet 18% N, gefunden 18,24% N.

1 g

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4.azo-p.-phenylendiamin-azo-]benzoylaceton

wurde in viel Alkohol gelöst und heiss mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, dessen Salzsäure durch die berechnete Menge Kalilauge neutralisiert war. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler liess man erkalten, wobei sich hellrote Nädelchen abschieden, die sowohl im Schmelzpunkt wie auch in ihren sonstigen Reaktionen mit dem oben auf dem entgegengesetzten Wege erhaltenen Körper übereinstimmten, wodurch also der Beweis für die Richtigkeit der Formel erbracht ist:



1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4]-3-phenyl-5-methyl-isoxazol.

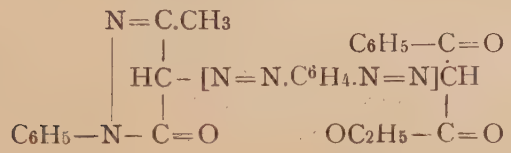
N-Bestimmung.

0,1416 g ergaben 26,4 ccm N bei 739 mm 21°

berechnet auf $C_{26}H_{21}O_2N_7$ 21,1 % N

gefunden 21,08 % N.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[4-azo-p-phenylendiamin-azo]benzoylessigester.



Um zu diesem Körper zu gelangen, stellte man nach der Vorschrift von *C. Bülow*[1]) das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[azo-p.-phenylendiamindiazoniumchlorid] her. Man ging dazu aus von dem Acet-p-phenylendiamindiazoniumchlorid und kuppelte dies mit Acetessigester. Durch Einwirkenlassen der berechneten Menge Phenylhydrazin kam man zum Acet-p-phenylendiamin-azo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, von dem man durch Kochen mit Kalilauge die Acetylgruppe abspaltete. Die aus viel Alkohol umkrystallisierten braunroten Nadeln stimmten in Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten mit dem von *Bülow* aufgefundenen Körper überein, ausserdem ergab die Stickstoffbestimmung die Indentität beider.

0,1410 g ergaben 29,6 ccm N bei 737 mm u. 17° gefunden 23,96% N, berechnet auf $C_{16}H_{15}N_5O$ 23,89% N.

2 g dieses Präparates wurden nach der von *C. Bülow* Berichte 33, Seite 197 gegebenen Vorschrift diazotiert. Die erhaltene Diazoniumverbindung liess man darauf unter beständigem Rühren einlaufen in eine alkoholisch-wässrige Lösung von

---

[1]) Ber. XXXIII, 187.

1,5 g Benzoylessigester, zu der man dann, um die freie Salzsäure durch Essigsäure zu ersetzen, die berechnete Menge Natriumacetat in Wasser zugab. Ein sofort ölig ausfallendes Produkt wurde durch Alkoholzusatz gelöst und dann die rote Flüssigkeit noch 10 Stunden ordentlich durchgerührt. Nach dieser Zeit hatten sich rote Nädelchen abgeschieden; die darüber stehende Mutterlauge war fast klar. Die unsymmetrische Disazoverbindung löste sich so gut wie nicht in Wasser, Ligroin und Äther, besser in viel Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester, leicht in Chloroform und Nitrobenzol, aus dem sie durch vorsichtigen Alkoholzusatz krystallinisch abgeschieden werden konnte. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 203°. Konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit roter Farbe auf, die durch einige Tropfen Kaliumpermanganat schmutzig-grün wurde. Auch heisse verdünnte Natronlauge löste ihn; Essigsäure schied ihn aus dieser gelbroten Lösung wieder aus.

C und H Bestimmung.

0,1451 g gaben 0,3461 g CO_2 und 0,0629 g H_2O

berechnet auf $C_{27}H_{24}O_4N_6$ 65,3 % C 4,8 % H

gefunden 65,05 % C 4,86 % H.

N-Bestimmung.

0,1637 g gaben 24,6 ccm bei 734 mm 18°

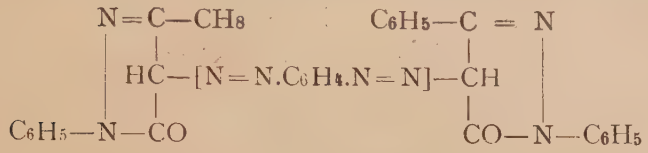
0,1086 g gaben 16,2 ccm bei 738 mm 21°

berechnet 16,9 % N

gefunden a) 17,0 % N

b) 16,82 % N.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4-]-1-3-diphenyl-5-pyrazolon.



4 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[azo-p-phenylendiamin-azo-]-benzoylessigester wurden in genügend siedendem Eisessig gelöst und 1 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Nach 2 stündigem Kochen hatten sich aus der rotbraunen Flüssigkeit rote Krystalle abgeschieden, die, mit Eisessig und Alkohol gewaschen, sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen. Bei einer zweiten Darstellung wurden 2 g der Benzoylessigesterkondensation mit überschüssigem Phenylhydrazin 10 Stunden lang gekocht. Am nächsten Tage hatten sich rotbraune Krystalle abgeschieden, die in Wasser, Ligroin, Äther, Aceton so gut wie unlöslich, in viel Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Benzol besser, in Nitrobenzol gut löslich waren. Aus viel Eisessig umkrystallisiert, schieden sich rotbraune, aus Benzol metallisch glänzende Blättchen ab, deren Schmelzpunkt über 270° lag und nicht scharf war. Aus der Mutterlauge schieden sich rote Krystalle der Benzoylessigesterkondensation beim Eindampfen ab.

Konzentrierte Schwefelsäure löste den unsymmetrischen Disazokörper mit roter Farbe, die durch Kaliumbichromat in grün überging. Konzentrierte Natronlauge löste ihn nicht, verdünnte in der Hitze mit roter Farbe.

C und H Bestimmung.

0,1410 g gaben 0,3550 g CO_2 u. 0,0565 g H_2O

berechnet auf $C_{31}H_{24}O_2N_8$ 68,75 % C 4,4 % H

gefunden 68,66 % C 4,5 % H.

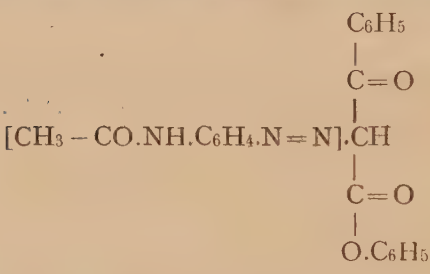
N-Bestimmung.

0,1221 g gaben 22,5 ccm bei 735 mm 17°

berechnet 20,7 % N

gefunden 21,0 % N.

[Acet-p-phenylendiamin-azo-]benzoylessigester.



15 g feinst verriebenes Acetparaphenylendiamin wurden, wie oben angegeben, diazotiert. Nach Beendigung der Diazotierung — Kontrolle mit Jodkalium-Stärkepapier — wurde die gelb gefärbte Lösung unter beständigem Rühren einlaufen gelassen in eine Lösung von 18 g Benzoylessigester in 75 ccm Alkohol, die auf 5° abgekühlt war. Alsdann gab man soviel gekühlte, wässrige Natriumacetatlösung hinzu, dass die Salzsäure durch Essigsäure ersetzt war; eine sofort auftretende Trübung wurde durch Alkoholzusatz entfernt. Die Lösung wurde noch eine Stunde lang ordentlich durchgerührt, dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach 16 Stunden war die Flüssigkeit zu einer hellgelben, schwammigen Masse erstarrt, die sich nur schwer absaugen liess. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, ergaben sich hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 95,5°, die leicht löslich waren in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton, schwierig in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nahm sie mit hellgelber Farbe auf, die durch Eisenchlorid nicht verändert wurde. Die Ausbeute war nahezu theoretisch.

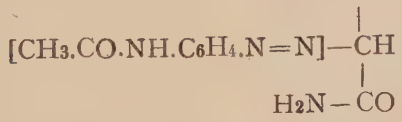
0,1512 g Substanz gab 0,3570 g CO_2 u. 0,0745 g H_2O

gefunden 64,4% C 5,5% H
berechnet für $C_{19}H_{19}O_7C_3$ 64,6% C 5,38% H.

0,1465 g Substanz gab 15,5 ccm N bei 737 mm u. 17°.

gefunden 12,0
berechnet 11,9.

[Acet-p-phenylendiamin-azo]-benzoylessigsäureamid.



2 g Acet-p-phenylendiaminazobenzoylessigester wurden in 35 ccm Alkohol heiss gelöst und mit 50 ccm etwa 10%iger Ammoniaklösung versetzt, nachdem die alkoholische Lösung auf 30° abgekühlt war. Nach 10 stündigem Stehen hatten sich

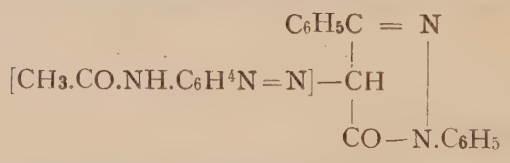
hellgelbe Nädelchen abgeschieden, die in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform leicht, in Äther und Ligroin schwer, in Wasser so gut wie unlöslich waren. Nach dreimaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zeigten die Nadeln einen Schmelzpunkt von 252°.

Alkalien und konzentrierte Schwefelsäure lösten sie mit hellgelber Farbe.

0,1212 g gaben 0,2788 g CO_2 u. 0,0544 g H_2O
berechnet auf $C_{27}H_{16}O_3N_4$ 62,9% C 4,9% H
gefunden 62,74% C 5,0% H.

0,2074 g gaben 31,4 ccm N bei 733 mm u. 18°
gefunden 17,13% N berechnet 17,28% N.

[Acet-p-phenylendiaminazo-4-]1-3-diphenyl-5-pyrazolon.



10 g Acet-p-phenylendiaminazobenzoylessigester wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und zu der dunkelroten, siedenden Flüssigkeit die berechnete Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung hinzugegeben, worauf die dunkelrote Farbe in braunrot überging. Die Lösung wurde noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann erkalten gelassen. Auf vorsichtigen Wasserzusatz, wobei eine auftretende Trübung durch wenig Eisessig entfernt wurde, schieden sich allmählich rote Nädelchen aus; durch Einengen der Mutterlauge erhielt man eine

weitere Menge dieses Körpers. Er löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, Chloroform, war dagegen in Wasser, Äther und Ligroin so gut wie unlöslich. Aus Eisessig, durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Krystallisieren gebracht, schied er sich in schönen roten Nadeln aus, die bei 252—253° unter Zersetzung schmolzen. Schwefelsäure nahm ihn mit orangeroter Farbe auf, die durch Kaliumpermanganat vorübergehend in olivgrün überging. Verdünnte Natronlauge löste ihn mit gelbroter Farbe; Essigsäure schied ihn in der Kälte aus dieser Lösung wieder ab, ein Verhalten, das mit dem schwach sauren Charakter des Methinmoleküls des Pyrazolonrings in Einklang steht.

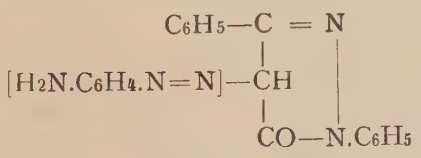
C und H Bestimmung.

0,1427 g ergaben 0,3629 g CO_2 0,0642 g H_2O
berechnet auf $C_{23}H_{19}O_2N_5$ 69,5 % C 4,9 % H
gefunden 69,36 % C 5,0 % H.

N-Bestimmung.

0,0951 g ergaben 14,8 ccm bei 736 mm 19°
berechnet 17,7 % N
gefunden 17,58 % N.

[p.Phenylendiamin-azo]-1-3-diphenyl-5-pyrazolon.



5 g [Acet-p-phenylendiaminazo]-1-3-diphenyl-5-pyrazolon wurden mit 80 ccm 10%iger Natron-

lauge, 100 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, wobei das Pyrazolon mit roter Farbe in Lösung ging, die bei fortschreitender Reaktion nur klarer wurde. Die Abspaltung der Acetylgruppe wurde dadurch konstatiert, dass eine durch Essigsäure abgeschiedene Probe sich in Salzsäure vollkommen löste, was der acetylierte Körper nicht tat. Die Flüssigkeitsmenge wurde dann durch Wasserzusatz auf etwa das Doppelte ihres Volumens gebracht und das freie Amin durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Nach wiederholtem Auswaschen wurde der rotbraune Körper aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und fiel in dunkelroten bis rotbraunen Nädelchen wieder aus, die bei 208—209° unter Zersetzung schmolzen. Er war gut löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, dagegen lösten ihn Wasser, Ligroin und Äther nicht. Konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit roter Farbe auf, die durch Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat über grün in schmutziggrün überging. In starker Salzsäure löste er sich mit goldgelber Farbe, die durch Oxydationsmittel ebenfalls in olivgrün überging.

C und H Bestimmung.

0,1341 g gaben 0,3542 g CO_2 0,0407 g H_2O

berechnet auf $C_{21}H_{17}ON_5$ 71,98% C 3,38% H

gefunden 72,0% C 3,4% H.

N Bestimmung.

0,1155 g gaben 19,6 ccm N bei 796 mm 15°

berechnet 19,7% N

gefunden 19,7% N.

[p.Phenyldeniaminazo]-1-3-diphenyl-5-pyrazolon und Essigsäureanhydrid.

1 g des oben beschriebenen Amins wurde mit 4 g Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der dunkelroten Lösung krystallisierte ein roter Körper in büschelförmig zusammensitzenden Nadeln aus, der nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol sich durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Reaktionen als das früher hergestellte [Acet-p-phenylendiamin-azo-]1-3-diphenyl-5-pyrazolon erwies.

N-Bestimmung.

0,1013 g ergaben 15,4 ccm N bei 736 mm 16°

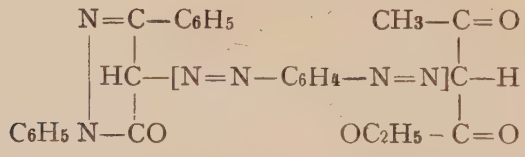
berechnet auf $C_{23}H_{19}O_2N_5$ 17,6 % N

gefunden 17,44 % N.

[p-Phenylendiamin-azo]-1-3-diphenyl-5-pyrazolon und salpetrige Säure.

2 g feinst verriebenes freies Amin würden in 150 ccm Wasser mit 5 ccm reiner Salzsäure auf 40° erwärmt, wobei die dunkelrote Farbe in orange umschlug. Dann kühlte man auf 10° ab und diazotierte unter beständigem Rühren bis zur bleibenden Salpetrigsäurereaktion. Nach etwa 4-stündigem Rühren gab die Flüssigkeit, die sich tief braun gefärbt hatte, beim Eingiessen in eine eiskalt gehaltene Sodalösung eine blauviolette Färbung, nach *Bülow* ein charakteristischer Beweis dafür, dass die in Parastelung zur Azogruppe stehende Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt war. Der Diazoniumkörper würde nicht isoliert, sondern sofort mit Acetessigester gekuppelt.

1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester.



2 g Acetessigester wurden in Wasser gelöst und soviel wässrige Natriumacetat hinzugegeben, wie 5 g 37 % iger Salzsäure entsprach. Hierzu liess man unter beständigem Rühren die wie oben beschrieben hergestellte Diazoniumflüssigkeit einlaufen, gab 300 ccm Alkohol hinzu und rührte die rote Lösung 16 Stunden lang ordentlich durch. Nach dieser liess man den ausgefallenen hellroten Niederschlag sich absetzen; die darüber stehende Mutterlauge war fast klar. Der Körper wurde, nachdem er abgesaugt und gut ausgewaschen war, aus viel Alkohol umkristallisiert und getrocknet. Die hellroten Nädelchen schmolzen bei 195—196° unter Zersetzung. Sie lösten sich nicht in Wasser, Ligroin und Äther, besser in Alkohol, Essigester, gut in Eisessig, Benzol und Chloroform.

Konzentrierte Schwefelsäure nahm sie mit roter Farbe auf, die durch Kaliumbichromat schmutzig grün und mit Kaliumpermanganat vorübergehend dunkler wurde. Natronlauge löste sie mit roter Farbe, Essigsäure schied den Körper aus dieser Lösung wieder aus. Salzsäure löste Spuren mit weinroter Farbe.

C- und H-Bestimmung.

0,1165 g ergaben 0,2785 g CO_2 und 0,0545 g H_2O

berechnet auf $C_{27}H_{24}O_4N_6$ 65,3 % C 4,8 % H

gefunden 65,2 % C 5,1 % H

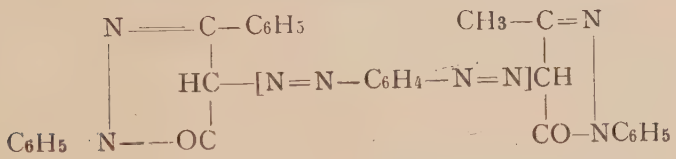
N-Bestimmung.

0,1075 g ergaben 16,3 ccm N bei 721 mm 18°

berechnet 16,9 % N

gefunden 16,91 % N.

1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4 azo-p-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



1,5 g 1-3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4 azo-acet-p-phenylendiamin-azo 4] acetessigester wurden in Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit einem Überschuss von Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung versetzt. Bald schied sich ein schimmernder rotbrauner, kristallinischer Niederschlag ab, der sich durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Mutterlauge noch vermehrte. Der Körper löste sich schwer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur Nitrobenzol löste ihn verhältnismässig leicht. Aus dieser Lösung konnte er durch einige Tropfen Eisessig oder Alkohol zum Auskristallisieren gebracht werden. Aus viel Benzol umkristallisiert, bildete er rotbraune, grünlich-metallisch schillernde Schüppchen, die beim Erhitzen über 270° mit sehr unscharfem Schmelzpunkt unter Zersetzung schmolzen. Konzentrierte

Schwefelsäure nahm ihn mit tiefroter Farbe auf, die durch Kaliumbichronat in grün überging, durch Kaliumpermanganat nur heller wurde. Auch ganz verdünnte Natronlauge löste ihn mit roter Farbe auf. Die Analysen ergaben, dass man auf dem entgegengesetzten Wege, wie oben von der Acetessigesterkondensation ausgehend man ein Dipyrazolon erhielt, hier aus der Benzoylessigesterkondensation dasselbe Dipyrazolon herstellen konnte, ein Beweis für die Richtigkeit der Formel.

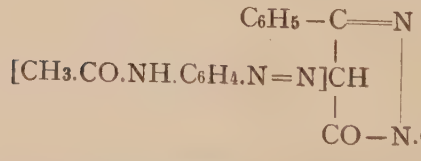
C- und H-Bestimmung.

0,1411 g ergaben 0,3549 g CO_2—0,0588 g H_2O
berechnet auf $C_{31}H_{28}O_2N_8$ C = 68.75 %, H = 4,4 %
gefunden 68,6 % C 4,6 % H

N-Bestimmung.

0,0691 g ergaben 12,8 ccm bei 733 mm 18°
berechnet 20,7 % N
gefunden 20,9 % N.

[Acet-p-phenylendiamin-azo]-1-p-nitro-phenyl-3-phenyl-5-pyrazolon.



13 g [Acet-p-phenylendiamin-azo] benzoyl-essigester wurden in Eisessig gelöst und zu dieser siedenden Lösung 5 g Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung hinzutröpfeln gelassen. Schon nach halbstündigem Kochen schieden sich gelbrote Nadeln

ab, die jedoch, wie die Analysen ergaben, kein einheitliches Produkt waren. Es wurde darauf noch 4 Stunden lang weiter erhitzt; beim Erkalten der Lösung schieden sich orange bis rot gefärbte Nadeln aus, die sich ausserordentlich schwer löslich zeigten in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln bis auf Nitrobenzol, indem sie geradezu zerflossen. Eisessig schied sie aus dieser Lösung kristallinisch wieder aus. Aus viel Eisessig umkristallisiert, sah der Körper gelbrot aus, aus Nitrobenzol orangefarben. Sein Schmelzpunkt war nicht sehr scharf und lag über 280°. Konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit orangeroter Färbung auf, die durch Kaliumbichromat in grün überging, in Kalilauge löste er sich mit goldgelber Farbe und wurde durch Essigsäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

C- und H-Bestimmung.

0,1515 g gaben 0,3449 g CO_2, 0,0598 g H_2O

berechnet auf $C_{23}H_{18}O_4N_6$ 62,4 % 4,0 % H

gefunden 61,92 % 4,4 % H.

N-Bestimmung.

0,1505 g ergaben 25,6 % N bei 735 mm 22°

0,1018 g ergaben 17,5 ccm N bei 728 mm 18°

0,1140 g ergaben 19,4 ccm N bei 740 mm 24°

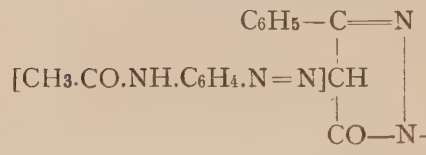
berechnet 19 % N

gefunden a) 19,03 % N

b) 18,99 „

c) 19,05 „

[Acet-p-phenylendiamin-azo] 1-p-phenyl-sulfosäure-3-phenyl-5-pyrazolon.



10 g p-Phenylhydrazinsulfosäure wurden in 300 ccm Wasser heiss gelöst und zu einer Lösung von 18 g Benzoylessigesterkondensation in 75 ccm siedendem Eisessig zugegeben. Es schied sich sofort ein braunes Öl ab, das bei längerem Kochen teilweise in Lösung ging; die ursprünglich gelbe Flüssigkeitsmenge färbte sich dunkelrot. Auf Zusatz von 50 ccm Eisessig verschwand das Öl; die klare Lösung sah jetzt tief dunkelrot aus. Nach einstündigem Sieden liess man erkalten und bald schieden sich hellrote mikrokristalline Nädelchen ab, die sich durch Einmengen der Mutterlauge noch vermehrten. Der neue Körper war schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol, unlöslich in Äther. Alkalien lösten ihn sehr leicht; durch Essigsäure schied sich eine gallertartige Masse ab, wie die Analyse ergab, das Natrium- resp. das Kaliumsalz. Da die freie Säure schwer analysenrein zu erhalten war, wurde durch Erwärmen mit Natronlauge das Natriumsalz hergestellt und analysiert. Der Schmelzpunkt war, wie zu erwarten, sehr unscharf; das Salz schmolz bei circa 270—278°.

C- und H-Bestimmung.

0,1359 g ergaben 0,2747 g CO_2 und 0,0472 g H_2O

berechnet auf $C_{23}H_{18}O_5N_5SNa$ 55,3 % C; 3,6 % H.

gefunden 55,13 % C; 3,9 % H.

N-Bestimmung.

0,1318 g ergaben 16,5 ccm N bei 735 mm und 20°
berechnet 14,0% N, gefunden 14,11% N.

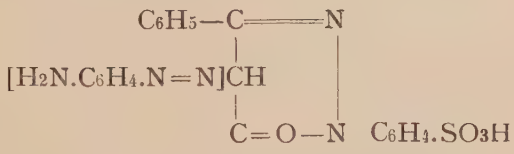
S-Bestimmung.

0,4103 g ergaben 0,1822 g $BaSO_4$
berechnet 6,4% S, gefunden 6,1% S.

Na-Bestimmung.

0,3104 g ergaben 0,0423 g Na_2SO_4
berechnet 4,6% Na gefunden 4,4% Na.

[p-Phenylendiamin-azo]-1-p-phenylsulfo-säure-3-phenyl-5-pyrazolon.



5 g [Acet-p-phenylendiamin-azo]-1-p-phenyl-sulfo-säure-3-phenyl-5-pyrazolon wurden mit 100 ccm Wasser und 25 ccm 10%iger Natronlauge 4 Stunden lang gekocht. Sodann wurde von geringen Unreinigkeiten abfiltriert und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben, wobei ein dunkelroter Körper sich schleimig abschied, der bei längerem Stehen eine rotbraune Färbuug mit grünlichem Schimmer annahm. Der Niederschlag wurde in heisser Sodalösung gelöst und in der Hitze mit Eisessig bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, worauf sich der Körper in rotbraunen Flocken abschied, die leidlich abfiltrierbar waren. Er löste sich schwer in Alkohol, Eisessig, Chloro-

form, besser in kaltem und heissem Wasser. Kalilauge, Soda und Ammoniakwasser lösten ihn sehr leicht, Säuren schieden ihn aus diesen Lösungen wieder ab. Salzsäure nahm ihn mit gelber Farbe auf, die durch Kaliumbichromat in ein schmutziges Grün überging. Da die freie Sulfosäure schwer analysenrein zu erhalten war, wurde ihr Natriumsalz analysiert. Schmelzpunkt bei 275—280°.

C- und H-Bestimmung.

0,1412 g gaben 0,2865 g CO_2 und 0,0466 g H_2O
berechnet auf $C_{21}H_{16}O_4N_5SNa$ 55,14 % C 3,5 % H
gefunden 55,34 % C 3,7 % H

N Bestimmung.

0,1246 g gaben 17,1 ccm N bei 738 mm und 20°
berechnet 15,3 % N, gefunden 15,5 % N.

S-Bestimmung.

0,3510 g gaben 0,1380 g $BaSO_4$
berechnet 5,4 % S, gefunden 5,2 % S.

Na-Bestimmung.

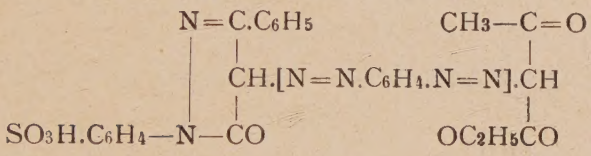
0,2512 g gaben 0,0271 g Na_2SO_4
berechnet 3,5 % Na, gefunden 3,75 % Na.

[p-Phenylendiamin-azo]-1-p-phenylsulfo-säure-3-phenyl-5-pyrazolon und salpetrige Säure.

5 g des vorigen Präparates wurden in Wasser und Soda gelöst, unter beständigem Rühren durch Salzsäure wieder ausgefällt und mit 5 ccm 37 %iger Salzsäure versetzt. Sodann wurde ganz langsam die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben, wobei die Temperatur auf 17° gehalten wurde. Als

nach zehnstündigem Rühren die Salpetrigsäurereaktion nicht wieder verschwand, wurde eine Probe mit R-Salz, der 3-Naphtoldisulfosäure, und soviel wässeriger Natriumacetatlösung versetzt, bis alle Salzsäure gebunden und durch Essigsäure ersetzt war. In der Kälte schied sich langsam, in der Hitze schneller ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag ab, der in Wasser löslich war und durch Aussalzen wieder ausfiel. Die Anidogruppe war also offenbar in die Diazoniumgruppe überführt.

l-p-Phenylsulfosäure-3-phenyl-5-pyrazolon-[4-azo-p-phenylendiamin-azo]-acetessigester.



5 g Acetessigester wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumacetatlösung versetzt, um 5 ccm 37 %ige Salzsäure zu binden. Zu dieser Lösung liess man unter beständigem Rühren die, wie oben beschrieben dargestellte Diazoniumflüssigkeit einlaufen, deren braune Farbe bald rot wurde. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, schied sich ein dunkelroter schleimiger Niederschlag ab. Derselbe war löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol und fiel aus Alkohol mikrokristallin wieder aus. Er schmolz sehr unscharf bei ungefähr 280° unter Zersetzung. Auch hier wurde das Natriumsalz analysiert.

C- und H-Bestimmung.

0,1203 g ergaben 0,2395 g CO_2 und 0,0830 g H_2O

berechnet auf $C_{27}H_{23}O_7N_6SNa$ 54,1 % C 3,8 % H

gefunden 54,3 % C 3,9 % H

N-Bestimmung.

0,1250 g gaben 15,9 ccm N bei 738 mm 21°

berechnet 5,55 % N gefunden 14,3 % N

S-Bestimmung.

0,4114 g gaben 0,1558 g $BaSO_4$

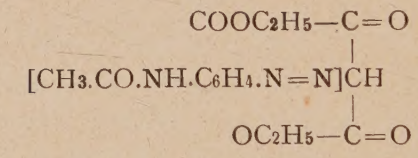
berechnet 5,35 % S gefunden 5,2 % S

Na-Bestimmung.

0,1905 g gaben 0,0227 g Na_2SO_4

berechnet 3,8 % Na gefunden 3,9 % Na.

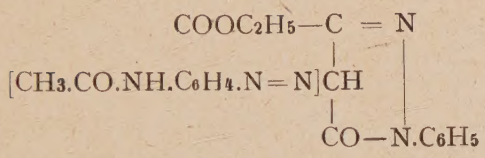
[Acet-p-phenylendiamin-azo]-oxalessigsaures Äthyl.



5 g Acetparaphenylendiamin wurden, wie oben mehrfach beschrieben, diazotiert. Die gut gekühlte Diazoniumflüssigkeit wurde darauf zugegeben zu einer Lösung von 6,5 g oxalessigsaurem Äthyl in 100 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser und diese darauf mit soviel Natriumacetatlösung versetzt, dass alle Salzsäure durch Essigsäure ersetzt war. Nach 17 Stunden hatte sich ein rotbrauner Krystallbrei abgeschieden, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln geradezu zerfliesslich war, sich selbst in heissem Wasser etwas löste und durch Wasserzu-

satz aus der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung schmierig ausfiel; auch durch vorsichtiges Eindampfen der Flüssigkeit konnte der Körper nur ölig abgeschieden werden. Man sah daher von einer Analyse ab und verarbeitete das rohe Präparat auf das Pyrazolon.

[Acet-p-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-carbonsäure-äthylester-5-pyrazolon.



1 g des vorigen Kondensationsproduktes wurden mit 0,5 g Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich aus der dunkelroten Flüssigkeit hellrote Nädelchen abgeschieden, die sich auf vorsichtigen Wasserzusatz zur Mutterlauge noch vermehrten. Sie waren unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol umkrystallisiert, fielen sie mit zinnoberroter Farbe wieder aus und schmolzen bei 222—223°. Konzentrierte Schwefelsäure nahm sie mit orangeroter Farbe auf, die durch Kaliumbichromat grün wurde. Starke Natronlauge löste sie mit goldgelber Farbe; Eisessigzusatz schied sie aus dieser Lösung wieder ab.

C- und H- Bestimmung.

0,1551 g gaben 0,3454 g CO_2 und 0,0695 g H_2O

berechnet auf $C_{20}H_{19}O_4N_5$ 61,0 % C 4,8 % H

gefunden 60,7 % C 5,0 % H.

N-Bestimmung.

0,2192 g gaben 35 ccm bei 791 mm 20°

berechnet auf $C_{20}H_{19}O_4N_5$ 17,8 % N.

gefunden 18,1 % N.